

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002358963  
PUBLICATION DATE : 13-12-02

APPLICATION DATE : 01-06-01  
APPLICATION NUMBER : 2001166802

APPLICANT : NIPPON CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : YAMAZAKI NOBUYUKI;

INT.CL. : H01M 4/58 C01G 51/00 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM COBALT SYSTEM COMPLEX OXIDE, LITHIUM SECONDARY BATTERY  
POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium cobalt system complex oxide that has little drop of discharge voltage at the final stage of discharge and has excellent rate characteristics and has little deterioration of cycle characteristics even under repeated use at high voltage, when it is employed as a positive electrode active substance of a lithium secondary battery.

SOLUTION: The lithium cobalt system complex oxide is expressed by a formula,  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Zr}_y\text{Me}_z\text{O}_{2-a}$ . In the formula, Me shows a metal element or a transition metal element other than Co and Zr which has atomic number of 11 and more, x is  $1.00 < x < 1.20$ , y is  $0 < y \leq 0.01$ , z is  $0 \leq z < 0.1$ , and a is  $-0.1 \leq a \leq 0.1$ .

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-358963

(P2002-358963A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全13頁)

(21)出願番号 特願2001-166802(P2001-166802)

(22)出願日 平成13年6月1日(2001.6.1)

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72)発明者 米川 文広

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社電材研究部内

(72)発明者 山崎 信幸

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社電材研究部内

(74)代理人 100098682

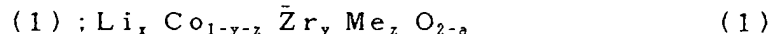
弁理士 赤塚 實次 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムコバルト系複合酸化物、リチウム二次電池正極活物質及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特



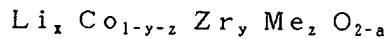
(式中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは1.00<x<1.20、yは0<y≤0.01、zは0≤z<0.

性の劣化が少ないリチウムコバルト系複合酸化物を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、下記一般式

1、aは-0.1≤a≤0.1の値をとる。)で表されるものである。

## 【特許請求の範囲】



(式中、MeはCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $1.00 < x < 1.20$ 、 $y$ は $0 < y \leq 0.01$ 、 $z$ は $0 \leq z < 0.1$ 、 $a$ は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。)で表されることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項2】 平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項3】 BET比表面積が $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウムコバルト系複合酸化物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載のリチウムコバルト系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項5】 請求項4記載のリチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウムコバルト系複合酸化物、これを含むリチウム二次電池正極活物質及び放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性（負荷特性）が優れ、高電圧下でのサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告（「マテリアルリサーチブレットイン」vol15, P783-789(1980)）がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまで多くの提案がなされている。

【0003】従来、リチウムイオン二次電池において、正極活物質の高エネルギー密度化を図る技術としては、例えばコバルト酸リチウムの組成を $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ （但し、 $1.05 \leq x \leq 1.3$ ）とすることによりリチウムリッチにしたもの（特開平3-127454号公報）、逆に $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ （但し $0 < x \leq 1$ ）とすることによってコバルトリッチにしたもの（特開平3-134969号公報）、Mn、W、Ni、Laなどの金属イオンをドーパさせたもの（特開平3-201368号公報、特開平4-328277号公報、特開平4-319259号公報等）、コバルト酸リチウム中の残留 $\text{Li}_2 \text{CO}_3$ を10重量%以下とするもの（特開平4-56064号公報）

## 【請求項1】 下記一般式(1)；

(1)

$\text{Li}_x \text{CoO}_2$ （但し、 $0 < x \leq 1.25$ ）で表され、かつ電子スピン共鳴装置による $g=2.15$ におけるスピン濃度を $1 \times 10^{18}$ 個/g以下とするもの（特開2000-12022号公報）などが提案されている。

【0004】また、コバルト酸リチウム系正極活物質の物理的特徴として粒子径を要件とするものとしては、例えば $\text{LiCoO}_2$ の平均粒子径が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ であるもの（特開平1-304664号公報）、一次粒子の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であるもの（特開平4-33260号公報）、平均粒子径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、粒度分布D(25%)が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、D(50%)が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、D(75%)が $3.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるもの（特開平5-94822号公報）、10%累積粒子径が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、50%累積粒子径が $8 \sim 35 \mu\text{m}$ 、90%累積粒子径が $30 \sim 80 \mu\text{m}$ の粒度分布であるもの（特開平5-151998号公報）、平均粒子径が $2 \sim 9 \mu\text{m}$ 、そのうち $1 \sim 9 \mu\text{m}$ が全体積の60%以上であるもの（特開平6-243897号公報）等が提案されている。

【0005】しかし、従来提案されているリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、放電末期の放電電圧の低下が大きく、レート特性が悪く、高電圧下で充放電を繰り返すとサイクル特性が劣化する。

【0006】そこで、これらの特性を改善するべく、コバルト酸リチウムの製造段階でジルコニウム化合物を添加したコバルト酸リチウムを正極活物質とする非水系二次電池が提案されている。例えば、コバルト酸リチウムまたはこの化合物中のコバルトの一部を、遷移金属で置換した複合酸化物にコバルトに対しモル比で $1 \sim 10\%$ の配合比でジルコニウムを添加した正極活物質を用いた非水系二次電池（特開平4-319260号公報）、一般式： $\text{Li}_x \text{CoZr}_y \text{O}_2$ （式中、 $x$ は $0.35 \leq x \leq 1.70$ 、 $y$ は $0.01 \leq y \leq 0.30$ 、 $z$ は $1.95 \leq x \leq 3.00$ ）で表されるコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水系二次電池（特開平5-67467号公報）、一般式： $\text{LiCo}_x \text{Zr}_y \text{O}_2$ （式中、 $0.9 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$ ）で表れるコバルト酸リチウムを正極活物質として用いた非水系二次電池（特開平7-235293号公報）等が提案されている。

【0007】

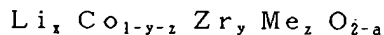
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平4-319260号公報や特開平7-235293号公報に記載されたジルコニウム原子を添加したリチウムコバルト系複合酸化物は、サイクル特性が多少向上するものの放電容量を犠牲にしてサイクル特性を向上させているため、放電容量が低いという問題があった。また、特

開平5-67467号公報に記載されたリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池も、サイクル特性が多少向上するもののこのために大幅に初期放電容量を低下させており、従って、高負荷時に十分な容量を確保することが困難であるという問題があった。

【0008】従って、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウムコバルト系複合酸化物、これを含有する正極活物質及び該正極活物質を用いるリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者が鋭意検討した結果、上記問題点は、リチウムコバルト系複合酸化物の表面に $ZrO_2$ がリチウムコバルト系複合酸化物と遊離して存在する等のように、リチウムコバルト系複合酸化物中に $Zr$ が均一、且つ、適量に置換されていないことによるものであることとの知見を得た。そして、該知見に基づいて、リチウム化合物と、



(式中、 $Me$ は $Co$ 及び $Zr$ 以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $1.00 < x < 1.20$ 、 $y$ は $0 < y \leq 0.01$ 、 $z$ は $0 \leq z < 0.1$ 、 $a$ は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。)で表されることを特徴とするリチウムコバルト系複合酸化物を提供するものである。

【0011】また、本発明は、前記リチウムコバルト系複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記リチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、上記一般式(1)で表されるものである。式(1)中、 $Me$ は $Co$ 及び $Zr$ 以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物において必要により添加され $Co$ の占めるサイトに置換するものである。本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物において $Me$ は、電池の破裂や液漏れ等に対する電池の安全性やサイクル特性を高めるために含有されるものである。このような $Me$ としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、銅、亜鉛、イットリウム、モリブデン及びニオブ等が挙げられ、この中、アルミニウム又はニオブが上記電池の安全性が高いため好ましい。本発明において、 $Me$ は、これらのうちの1種又は2種以上組み合わせて用い

コバルト化合物と、ジルコニウム化合物と、必要によりさらに $Co$ 及び $Zr$ 以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素 $Me$ の化合物とを含む混合物を焼成してリチウムコバルト系複合酸化物を得る際に、原料として反応性のよいジルコニウム化合物を用い、また、原料の混合物をリチウム化合物とリチウム化合物以外の反応原料とが充分反応しうるような $Li$ 、 $Co$ 、 $Zr$ 等を特定範囲内の量としたものとする、と得られるリチウムコバルト系複合酸化物は未反応の $ZrO_2$ 等が実質的に存在することなく $Co$ の一部がジルコニウム原子で均一に置換されて、一般式 $Li_x Co_{1-y-z} Zr_y Me_z O_{2-a}$  (式中、 $Me$ は $Co$ 及び $Zr$ 以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $1.00 < x < 1.20$ 、 $y$ は $0 < y \leq 0.01$ 、 $z$ は $0 \leq z < 0.1$ 、 $a$ は $-0.1 \leq a \leq 0.1$ の値をとる。)で表されるものとなり、これをリチウム二次電池の正極活物質として用いると、リチウム二次電池は放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性に優れ、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少なくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、下記一般式(1)；

(1)

ることができる。

【0014】上記一般式(1)において $x$ はリチウムコバルト系複合酸化物中の $Li$ の割合を示し、通常 $1.00 < x < 1.20$ 、好ましくは $1.00 < x \leq 1.10$ である。

【0015】また、上記一般式(1)において $y$ はリチウムコバルト系複合酸化物中の $Zr$ の割合を示し、通常 $0 < y \leq 0.01$ 、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.05$ である。 $y$ が該範囲内にあると、該リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、また、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池となる。なお、 $y$ の下限値を0より大きい値とするのは、リチウムコバルト系複合酸化物が極微量の $Zr$ を含むと、 $Zr$ を含まないものや $y$ が0.01を越えて含むものに比べて、放電容量を低下させることなく放電末期の放電電圧の低下を抑える等の電池性能が飛躍的に向上するためである。

【0016】また、上記一般式(1)において $z$ はリチウムコバルト系複合酸化物中の $Me$ の割合を示し、通常 $0 \leq z < 0.1$ 、好ましくは $0 \leq z < 0.05$ である。 $z$ が該範囲内にあると、安全性やサイクル特性等の電池特性を改善できるため好ましい。

【0017】上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物は、 $\alpha-NaFeO_2$ 型構造を有するものである。すなわち、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物は、 $\alpha-NaFeO_2$ 型構造において、 $Na$ のサイトに $Li$ 又は必要により $Me$

が、FeのサイトにCo、Zr、Li又は必要によりMeが配置されるものに相当する。

【0018】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、レーザー法により求められる平均粒子径が通常1～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～15 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは2～10 $\mu\text{m}$ である。平均粒子径が該範囲内にあると、均一な厚さの塗膜の形成が可能となるため好ましい。また、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、平均粒子径が上記特定範囲内のものであることに加えてさらに、平均粒子径0.1～2.5 $\mu\text{m}$ の一次粒子が集合してなる平均粒子径1.0～20 $\mu\text{m}$ の一次粒子集合体であると、リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として用いるときにLiの脱挿入が速やかに行われるため好ましい。さらに、上記一次集合体は全体積の70%以上、好ましくは80%以上が粒径1～20 $\mu\text{m}$ であると、均一な厚さの塗膜の形成が可能となるためより望ましい。また、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、BET比表面積が通常0.1～2 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは0.2～1.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは0.3～1.0 $\text{m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が該範囲内にあると、安全性が良好であるため好ましい。

【0019】次に上記リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法について説明する。上記リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法としては、例えば、リチウム化合物と、コバルト化合物と、ジルコニウム化合物と、必要によりさらにCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物とを含む混合物を焼成する上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物の製造方法であって、前記ジルコニウム化合物として反応性の高いものを用い、前記混合物においてCoとZrとMeとの合計モル数に対するLiのモル比 $M_{\text{Li}}/(M_{\text{Co}}+M_{\text{Zr}}+M_{\text{Me}})$ 及びCoのモル数に対するZrのモル比 $M_{\text{Zr}}/M_{\text{Co}}$ を特定範囲内にする方法が挙げられる。

【0020】上記リチウムコバルト系複合酸化物の製造方法では、まず、リチウム化合物と、コバルト化合物と、ジルコニウム化合物と、必要によりさらにCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物とを含む混合物を調製する。

【0021】混合物の原料として用いられるリチウム化合物、コバルト化合物、又は必要に応じて添加されるCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物としては、工業的に入手できるものであれば特に限定はなく、例えば、それぞれの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩が挙げられる。具体的には、コバルト化合物としては、炭酸コバルト及び酸化コバルトが工業的に入手しやすく安価であるため好ましい。また、リチウム化合物としては、炭酸リチウムが工業的に入手しやすく、安価であるため好ましい。

【0022】ジルコニウム化合物としては反応性の高いジルコニウム化合物が用いられ、例えば、平均粒子径が特定範囲内にある無機ジルコニウム化合物、又は、有機ジルコニウム化合物が挙げられる。無機ジルコニウム化合物としては、例えば、水素化ジルコニウム、水酸化ジルコニル、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、燐酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム等が挙げられ、このうち、酸化ジルコニウムは、工業的に入手しやすく安価であるため好ましい。

【0023】また、有機ジルコニウム化合物としては、例えば、酢酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、カプリル酸ジルコニウム、オレイン酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-n-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-i-so-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-i-so-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-sec-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-tert-ブトキシド、ジルコニウムアセチルアセトトリブトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート等が挙げられ、この中、一般式 $\text{ZrO}(\text{R})_2$  (式中Rは有機基を示す。)で表されるジルコニル系の有機化合物よりも、一般式 $\text{Zr}(\text{R})_4$  (式中Rは有機基を示す。)で表されるジルコニウム系の有機化合物の方が特に反応性がよいため好ましく、また工業的に入手可能であるためジルコニウムアセチルアセトナートがさらに好ましい。

【0024】無機ジルコニウム化合物は、レーザー法により求められる平均粒子径が、通常0.1～5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～2 $\mu\text{m}$ である。該平均粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 未満であると静電的又は吸湿による凝集によって十分に混合されずCoが十分に置換されないおそれがあるため好ましくない。また、平均粒子径が5 $\mu\text{m}$ を越えると、焼成後のリチウムコバルト系複合酸化物に $\text{ZrO}_2$ が残存したり、CoサイトへのZrの置換が均一に行われなくなったり、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 等の不純物を生成したりして、リチウム二次電池の正極活物質としたときに重量当たりの放電容量が低下し、レート特性及びサイクル特性が改善されない等のように電池性能が低くなるため好ましくない。

【0025】なお、焼成後のリチウムコバルト系複合酸化物に残存する $\text{ZrO}_2$ とは、ジルコニウム化合物として $\text{ZrO}_2$ を用いた場合は未反応の $\text{ZrO}_2$ がそのまま残存したものであり、またジルコニウム化合物として $\text{ZrO}_2$ 以外のジルコニウム化合物を用いた場合は、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を製造する際に副生する $\text{ZrO}_2$ が残存したものである。

【0026】有機ジルコニウム化合物は、無機ジルコニウム化合物に比べて反応性が高いため粒子径等について

は特に限定されないが、微細なものの方がより反応性が高いため好ましい。具体的には、有機ジルコニウム化合物の平均粒子径は、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0027】上記コバルト化合物、リチウム化合物、ジルコニウム化合物及び必要により添加されるCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物は、いずれも製造履歴は問わないが、高純度のリチウムコバルト系複合酸化物を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。また、上記のコバルト化合物、リチウム化合物、ジルコニウム化合物、及び必要により添加されるCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物は、それぞれ1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0028】上記混合物の調製方法としては、上記リチウム化合物、コバルト化合物、又は必要に応じて添加されるCo及びZr以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素Meの化合物を、乾式又は湿式で混合する。このうち、製造が容易であるため乾式混合が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダーを用いることが好ましい。

【0029】上記混合物においては、CoとZrとMeとの合計モル数に対するLiのモル比 $M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me})$ を、通常 $1 < M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me})$ 、好ましくは $1 < M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me}) < 1.2$ とする。ここで、 $M_{Li}$ 、 $M_{Co}$ 、 $M_{Zr}$ 及び $M_{Me}$ は、それぞれLi、Co、Zr及びMeのモル数である。なお、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物においてMeは任意成分であるため、上記混合物中にMeの化合物が含まれない場合には、 $M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me})$ の $M_{Me}$ は0である。また、 $M_{Me}$ が0である場合は、 $M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me})$ は、 $1 < M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me}) < 1.05$ とすることが好ましい。上記混合物において $M_{Li}/(M_{Co}+M_{Zr}+M_{Me})$ が1以下であると、Co原子、Zr原子又は必要に応じて添加するMe原子を反応させるのに十分なLi源の絶対量が不足し、この結果、Co原子、Zr原子又はMe原子の酸化物が残存して、電池性能、特に放電容量が低下するため好ましくない。

【0030】また、上記混合物においては、Coのモル数に対するZrのモル比 $M_{Zr}/M_{Co}$ を、通常 $0 < M_{Zr}/M_{Co} < 0.01125$ 、好ましくは $0.001 < M_{Zr}/M_{Co} < 0.005$ とする。 $M_{Zr}/M_{Co}$ が $0.01125$ 以上であると、焼成後のリチウムコバルト系複合酸化物に $ZrO_2$ が残存して、上記電池性能、特に放電容量が著しく低下するため好ましくない。

【0031】次に、混合物を焼成する。焼成条件としては、上記一般式(1)で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を製造可能で、且つ、焼成後にジルコニウム化合物が残存したり副生成物が生成したりしない焼成温度

と焼成時間を適宜選択する。具体的な焼成条件としては、原料として有機ジルコニウム化合物を用いる場合には、一般的に無機ジルコニウム化合物に比べて融点が低く反応性が良いため、焼成温度を通常 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ とし、焼成時間を通常 $3 \sim 10$ 時間、好ましくは $5 \sim 8$ 時間とすればよい。また、原料として無機ジルコニウム化合物を用いる場合には、焼成温度を通常 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ とし、焼成時間は、通常 $2 \sim 24$ 時間とする。焼成の雰囲気は、例えば、大気中、酸素雰囲気中又は不活性雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されない。また、上記焼成は必要により何度でも行うことができる。

【0032】焼成後は、焼成物を適宜冷却し、必要に応じ粉砕して本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物を得る。なお、粉砕は、焼成して得られるリチウムコバルト系複合酸化物がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、粉砕前でもリチウムコバルト系複合酸化物の粒子自体は上記特定の平均粒子径、BE T比表面積を有するものである。本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、リチウムコバルト系複合酸化物と遊離した形で $ZrO_2$ が残存することがないため、放電末期でも放電電圧の低下が小さく、レート特性及びサイクル特性に優れる。

【0033】なお、従来のジルコニウム原子を含有するリチウムコバルト系複合酸化物では、ジルコニウムを添加しても、 $ZrO_2$ や $Li_2ZrO_3$ が固溶せずに存在することが多く、このため、放電容量自体が低下するという問題があったが、本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物では、Zrがリチウムコバルト系複合酸化物中のCoサイトに均一に置換しており、 $ZrO_2$ や $Li_2ZrO_3$ が実質的に存在しないため、上記レート特性等の電池性能が優れたものとなる。

【0034】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、例えば、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなるリチウム二次電池の正極活物質として好適に使用できる。

【0035】本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物を含むものである。正極活物質は、後述のリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とからなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムコバルト系複合酸化物を含むため、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工性が容易になる。

【0036】本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解

質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に正極活物質である前記のリチウムコバルト系複合酸化物が均一に塗布されているものである。このため、本発明に係るリチウム二次電池は、放電末期の放電電圧の低下や、レート特性及びサイクル特性の低下が生じ難い。

【0037】正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。

【0038】導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属、ニッケル粉、金属繊維或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。

【0039】結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフロオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。なお、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは5～15重量%である。

【0040】フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

【0041】負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの、及び、アルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。

【0042】負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、 $\text{Li}-\text{C}-\text{O}-\text{Ni}$ 系材料等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p\text{M}^{1}_{1-p}\text{M}^{2}_q\text{O}_r$ （式中、 $\text{M}^1$ はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 $\text{M}^2$ はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。）、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5$ 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

【0043】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲内にあればよく、例えば $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

【0044】リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニ

トロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種の又は2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0045】有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサライド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、イオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

【0046】無機固体電解質としては、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物等が挙げられる。

【0047】リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム等の1種の又は2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0048】また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ 、 $N$ -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。本発明に係るリチウム二次電池の形状としては、例えば、ボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等のいずれの形状であってもよい。

【0049】 $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、 $\text{LiCoO}_2$ 結晶の層状構造中への $\text{Li}$ の挿入により放電し、層状構造からの $\text{Li}$ の脱離により充電する。このため、電池の放電容量は脱挿入する $\text{Li}$ の量により

決定される。なお、 $\text{LiCoO}_2$ の層状構造は $\text{CoO}_2$ の層間に $\text{Li}$ が柱になって支えているものとみなせるが、従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、充電の際、柱たる $\text{Li}$ が脱離して層状構造が変形し易い不安定な状態をとるため、その後に放電して $\text{Li}$ を挿入しても層状構造に修復不能な欠陥が生じ易い。このため、 $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、充放電サイクルを経ると放電容量が徐々に低下し易く、この結果サイクル特性が低くなり易かった。また、 $\text{Li}$ の脱挿入は $\text{LiCoO}_2$ 結晶の表面から行われるため、層状構造中の $\text{Li}$ の結晶表面への拡散速度がレート特性を決定する一つの要因となっている。従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、層状構造に崩壊が生じて見掛け上の $\text{Li}$ の拡散速度が低下してレート特性が低下し易かった。さらに、高電圧で充電すると低電圧の場合よりも $\text{Li}$ がより多く抜き出され、 $\text{LiCoO}_2$ の層状構造がより崩壊し易くなるため、従来の $\text{LiCoO}_2$ を用いたリチウム二次電池は、高電圧で可逆的に充放電を繰り返すことが難しかった。

【0050】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、上記一般式(1)で表されるような特定のものであるため、リチウム二次電池の正極活物質として $\text{Li}$ の脱挿入が行われても層状構造の崩壊等が起こり難い。従って、本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特に放電末期の放電電圧の低下が少なく、レート特性に優れ、4.5V以下の高電圧下であってもサイクル劣化の少ないリチウム二次電池となる。

【0051】本発明に係るリチウム二次電池は、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器に使用される。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0053】実施例1

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  19.0g (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 及び $\text{ZrO}_2$  (平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ) 0.06gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物における $\text{Li}$ のモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、分級して $\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$ で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を得た。物質の同定は、X線回折法により行った。該リチウムコバルト系複合酸化物の物性等を表2に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、リチウムコバルト系複合酸化物91重量%、黒鉛粉末6重量%及びポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合

して正極剤を調製した。次に、これをN-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径15mmの円盤に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してリチウム二次電池を作製した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの1:1混練液1リットルにLiPF<sub>6</sub> 1モルを溶解したものを用いた。作製したリチウム二次電池を室温で作動させ、放電レートを変えて充放電を行うことにより放電容量を測定して、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。放電末期の放電電圧の低下の度合いは、レート特性試験における放電深度90~100%の平均作動電圧で比較した。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。また、これらの測定方法について以下に示す。また、レート特性試験における放電レート0.2Cの1サイクル目の放電特性を図4、高電圧サイクル特性試験における放電レート0.2Cの1サイクル目の放電特性を図5に示す。

#### 【0054】・レート (Rate) 特性試験

まず、正極に対して定電流電圧 (CCCV) 充電により1.0Cで5時間かけて、4.3Vまで充電した後、放電レート0.2Cで2.7Vまで放電させる充放電を行い、これらの操作を1サイクルとして1サイクル毎に放

電容量を測定した。このサイクルを3サイクル繰り返して、1サイクル目~3サイクル目のそれぞれの放電容量の相加平均値を求め、この値を0.2Cにおける放電容量とした。上記操作を、放電レート0.5C、1C及び2Cでもそれぞれ同様に行い、各放電レートにおける放電容量を求めた。なお、レート特性は、表3において0.2Cの放電容量に対する2Cの放電容量の比が大きく、且つ、0.2Cにおける放電容量の大きい方が優れることを示し、また、表4において放電深度90~100%の間の平均作動電圧の高いほうが優れていることを示す。

#### 【0055】・高電圧サイクル特性試験

まず、正極に対して定電流電圧 (CCCV) 充電により1.0Cで5時間かけて、4.45Vまで充電した後、放電レート0.2Cで2.7Vまで放電させる充放電を行い、これらの操作を1サイクルとして1サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを20サイクル繰り返して、1サイクル目と20サイクル目のそれぞれの放電容量から、下記式により容量維持率を算出した。なお、1サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。

#### 【0056】

【数1】容量維持率 (%) = (20サイクル目の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

#### 【0057】

#### 【表1】

	混合物中のモル数(mol)			Zr化合物の平均粒子径(μm)	M <sub>Li</sub> / (M <sub>Co</sub> + M <sub>Zr</sub> + M <sub>Me</sub> )	M <sub>Zr</sub> / M <sub>Co</sub>
	M <sub>Li</sub>	M <sub>Co</sub>	M <sub>Zr</sub> (×10 <sup>-4</sup> )			
実施例1	0.514	0.511	4.87	1	1.005	0.001
実施例2	0.517	0.511	9.74	1	1.010	0.002
実施例3	0.520	0.511	25.2	1	1.013	0.005
実施例4	0.514	0.511	4.92	1	1.005	0.001
比較例1	0.514	0.511	—	—	1.005	—
比較例2	0.536	0.586	58.4	1	0.906	0.01
比較例3	0.514	0.511	106	1	1.028	0.02
比較例4	0.514	0.511	304	1	0.949	0.06

※ 表中、M<sub>Li</sub>、M<sub>Co</sub>、M<sub>Zr</sub>及びM<sub>Me</sub>は、それぞれLi、Co、Zr及びMeのモル数を示す。

#### 【0058】

#### 【表2】

	焼成後に得られた物質	平均粒子 径 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
実施例1	$\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$	6.5	0.39
実施例2	$\text{Li}_{1.002}\text{Co}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_{2.002}$	7.2	0.35
実施例3	$\text{Li}_{1.005}\text{Co}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{2.005}$	6.9	0.36
実施例4	$\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$	6.8	0.36
比較例1	$\text{LiCoO}_2$	7.3	0.38
比較例2	混合物A <sup>*1</sup>	6.2	0.42
比較例3	混合物B <sup>*2</sup>	4.8	0.53
比較例4	混合物C <sup>*3</sup>	5.1	0.49

\*1 混合物A: Zr置換 $\text{LiCoO}_2$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物

\*2 混合物B: Zr置換 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiZrO}_3$ 及び未反応 $\text{ZrO}_2$ の混合物

\*3 混合物C: Zr置換 $\text{LiCoO}_2$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物

【0059】

【表3】

	放電容量(mAh/g)				放電容量 の比 2C/0.2C
	0.2C	0.5C	1C	2C	
実施例1	161.3	158.1	148.6	129.3	80.2 %
実施例2	161.5	157.6	150.2	131.5	81.4 %
実施例3	160.3	155.3	147.1	132.6	82.7 %
実施例4	161.2	157.9	150.4	130.3	80.8 %
比較例1	162.1	158.5	150.2	113.7	70.1 %
比較例2	149.8	145.3	121.5	100.9	67.4 %
比較例3	147.5	143.1	121.1	99.8	67.7 %
比較例4	141.3	139.2	122.3	97.5	69.0 %

【0060】

【表4】

	放電深度90～100%の間の平均作動電圧 (V)			
	0.2C	0.5C	1C	2C
実施例1	3.76	3.68	3.55	3.43
実施例2	3.76	3.68	3.54	3.44
実施例3	3.77	3.69	3.56	3.45
実施例4	3.76	3.68	3.53	3.45
比較例1	3.75	3.62	3.30	2.90
比較例2	3.75	3.64	3.35	3.11
比較例3	3.74	3.65	3.49	3.20
比較例4	4.74	3.64	3.48	3.18

【0061】

【表5】

	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	185.6	94.1
実施例2	182.4	95.4
実施例3	182.1	96.1
実施例4	184.7	94.3
比較例1	177.3	51.8
比較例2	163.3	86.2
比較例3	161.1	88.5
比較例4	158.2	89.1

【0062】実施例2

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 19.1g 及び  $\text{ZrO}_2$  (平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ) 0.12g を秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級して $\text{Li}_{1.002}\text{Co}_{0.998}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_{2.002}$  で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。該リチウムコバルト系複合酸化物の物性等を表2に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

【0063】実施例3

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 19.2g 及び  $\text{ZrO}_2$  (平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ) 0.31g を秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を

表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級して $\text{Li}_{1.005}\text{Co}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{2.005}$  で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。該リチウムコバルト系複合酸化物の物性等を表2に示す。該リチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図を図1に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

【0064】実施例4

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 19.0g 及びジルコニウムアセチルアセトナート ( $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ ) (平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ) 0.24g を秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級して $\text{Li}_{1.001}\text{Co}_{0.999}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_{2.001}$  で表されるリチウムコバルト系複合酸化物を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。該リチウムコバルト系複合酸化物の物性等を表2に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

【0065】比較例1

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 41g 及び  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 19g を秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級して $\text{LiCoO}_2$  を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。該 $\text{LiCoO}_2$  の物性等を表2に示す。得られたリチウムコバルト系複合酸化物を、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。また、レート特性試験における放電レート0.2Cの1サイクル目の放電特性を図4、高電圧サイクル特性試験における放電レート0.2Cの1サイクル目の放電特性を図5に示す。

【0066】比較例2

$\text{Co}_3\text{O}_4$  (平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ) 47g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ) 19.8g 及び  $\text{ZrO}_2$  (平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ) 0.72g を秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級してZr置換LiC

$\text{Co}_3\text{O}_4$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物（混合物A）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。混合物Aの物性等を表2に示す。また、X線回折法により $\text{Cu-K}\alpha$ 線で $\text{ZrO}_2$ に起因する $2\theta=28^\circ$ 近傍の回折強度を求め、絶対検量線法により $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は1.7重量%であった。混合物AのX線回折図を図2に示す。なお、図2中、 $2\theta=28^\circ$ 、 $31^\circ$ 及び $37^\circ$ 近傍の□が付されたピークは、 $\text{ZrO}_2$ のピークを示す。混合物Aを、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

#### 【0067】比較例3

$\text{Co}_3\text{O}_4$ （平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）19.8g及び $\text{ZrO}_2$ （平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）1.31gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級してZr置換 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiZrO}_3$ 及び未反応 $\text{ZrO}_2$ の混合物（混合物B）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。混合物Bの物性等を表2に示す。また、比較例2と同様にして $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は2.5重量%であった。混合物BのX線回折図を図3に示す。なお、図3中、 $2\theta=28^\circ$ 、 $31^\circ$ 及び $37^\circ$ 近傍の□が付されたピークは、 $\text{ZrO}_2$ のピークを示す。混合物Bを、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

#### 【0068】比較例4

$\text{Co}_3\text{O}_4$ （平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ）41g、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ （平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）19g及び $\text{ZrO}_2$ （平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）3.75gを秤量し、乾式で十分に混合し、混合物を得た。該混合物におけるLiのモル比等を表1に示す。次に、該混合物を $1000^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。得られた焼成物を粉砕、分級してZr置換 $\text{LiCoO}_2$ 、未反応 $\text{ZrO}_2$ 及び未反応 $\text{Co}_3\text{O}_4$ の混合物（混合物C）を得た。物質の同定は実施例1と同様に行った。混合物Cの物性等を表2に示す。また、比較例2と同様にして $\text{ZrO}_2$ の残存量を測定したところ、 $\text{ZrO}_2$ は7.1重量%であった。混合物Cを、実施例1と同

様にしてリチウム二次電池を作製し、放電末期の放電電圧の低下の度合い、レート特性及びサイクル特性を調べた。レート特性の結果を表3及び表4に、サイクル特性の結果を表5に示す。

【0069】表3～表5の結果より、実施例1～4で得られるリチウムコバルト系複合酸化物は、高電圧下での充放電サイクル特性が優れることが分かる。これは、Zr原子が $\text{LiCoO}_2$ に均一に固溶し $\text{ZrO}_2$ が残存しないため、Liを引き抜いた時に $\text{LiCoO}_2$ の層状構造が崩壊するのを防ぐからであると推測される。一方、比較例1～4は、重量当たりの放電容量が低く、レート特性やサイクル特性があまり改善されていないことが分かる。これは、Zr原子が $\text{LiCoO}_2$ に均一に固溶しているものの $\text{ZrO}_2$ が残存しているため、残存 $\text{ZrO}_2$ の量だけ、重量当たりの放電容量が低下しているからであると推測される。また、図4の結果より、実施例1のリチウムコバルト系複合酸化物は、ジルコニウム化合物を無添加の比較例1のものに比べ放電カーブ末期にはっきりとした肩が見られ、放電の最後まで高電圧を維持していることが分かる。

#### 【0070】

【発明の効果】本発明に係るリチウムコバルト系複合酸化物は、ジルコニウム原子がリチウムコバルト系複合酸化物粒子内部まで、均一に固溶したリチウムコバルト系複合酸化物であり、このリチウムコバルト系複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いると、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性に優れ、さらに、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

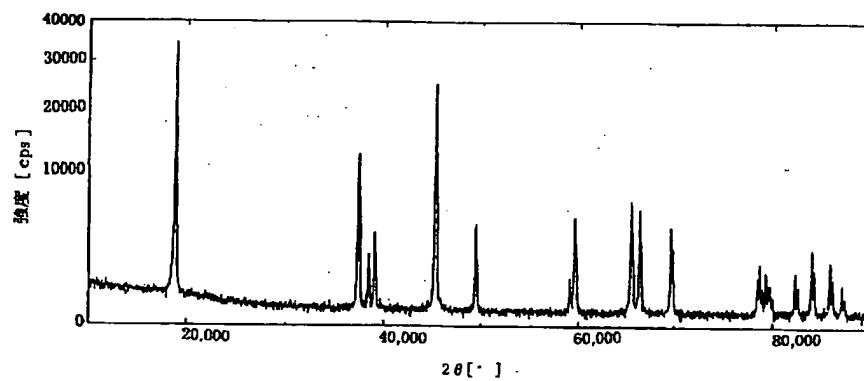
【図2】比較例2のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

【図3】比較例3のリチウムコバルト系複合酸化物のX線回折図である。

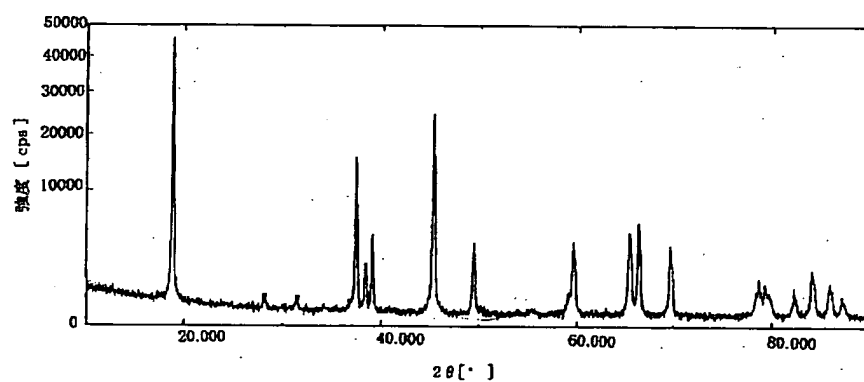
【図4】実施例1及び比較例1のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として作成したリチウム二次電池の放電特性を示す図である。

【図5】実施例1及び比較例1のリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質として作成したリチウム二次電池の放電特性を示す図である。

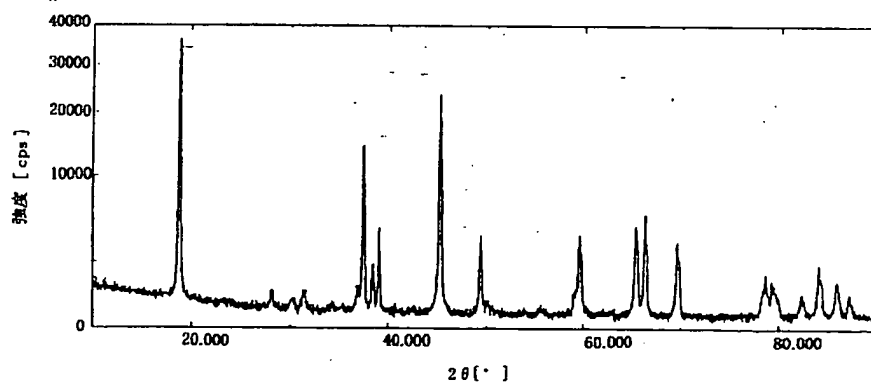
【図1】



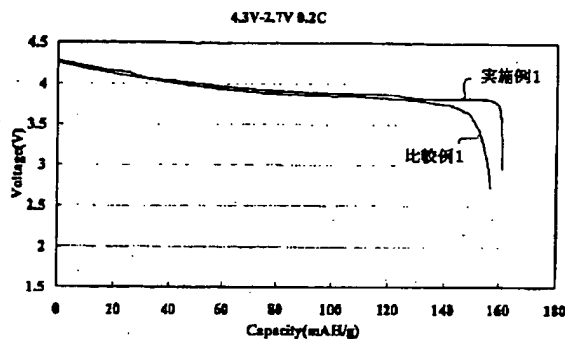
【図2】



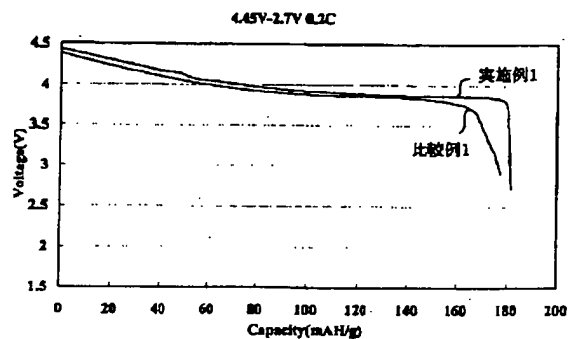
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年6月4日(2002. 6. 4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、上記一般式(1)において $y$ はリチウムコバルト系複合酸化物中の $Zr$ の割合を示し、通常 $0 < y \leq 0.01$ 、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.005$ である。 $y$ が該範囲内にあると、該リチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、放電末期の放電電圧の低下が小さく、レート特性が優れ、また、高電圧下で充放電を繰り返してもサイクル特性の劣化が少ないリチウム二次電池となる。なお、 $y$ の下限値を0より大きい値とするのは、リチウムコバルト系複合酸化物が極微量の $Zr$ を含むと、 $Zr$ を含まないものや $y$ が0.01を越えて含むものに比べて、放電容量を低下させることなく放電末期の放電電圧の低下を抑える等の電池性能が飛躍的に向上するためである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ 、 $N$ -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。本発明に係るリチウム二次電池の形状としては、例えば、ボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等のいずれの形状であってもよい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AE05

AE08

5H029 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ16 HJ02

HJ05 HJ07

5H050 AA02 AA07 BA17 CA08 CB07

CB12 EA10 EA24 FA17 HA02

HA05 HA07